

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-147789

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

C30B 29/06
H01L 21/322
// H01L 21/02

(21)Application number : 09-325429

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1997

(72)Inventor : TAKENO HIROSHI
AIHARA TAKESHI

(54) DEDUCTION OF OXYGEN DEPOSITION BEHAVIOR IN SILICON SINGLE CRYSTAL,
DETERMINATION OF PRODUCTION PROCESS FOR SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER AND
RECORDING MEDIUM RECORDING PROGRAM FOR DEDUCING OXYGEN DEPOSITION BEHAVIOR IN
SILICON SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which the oxygen deposition amount and internal defect density in silicon during or after heat treatment can simply and accurately be deduced in an ultrashort time by performing numeric calculation with a programmed computer when factors such as the initial oxygen concentration or heat-treating conditions are known.

SOLUTION: This method comprises inputting the initial oxygen concentration in a silicon single crystal, the impurity concentration or resistivity in the single crystal and heat-treating conditions applied to the silicon single crystal and calculating the oxygen deposition amount and internal defect density in the silicon single crystal after the heat treatment in the method for deducing an oxygen deposition behavior in the silicon single crystal with a programmed computer. Each factor dependence is determined by the method and used to thereby determine the initial oxygen concentration, impurity concentration, resistivity and crystal thermal history of the silicon single crystal wafer to be used so as to provide a desired oxygen deposition amount and internal defect density during or after a specific wafer step.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3446572

[Date of registration]

04.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-147789

(43)公開日 平成11年(1999)6月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 3 0 B 29/06	5 0 2	C 3 0 B 29/06	5 0 2 H
H 0 1 L 21/322		H 0 1 L 21/322	Y
// H 0 1 L 21/02		21/02	B

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-325429

(22)出願日 平成9年(1997)11月11日

(71)出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72)発明者 竹野 博

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72)発明者 相原 健

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74)代理人 弁理士 好宮 幹夫

(54)【発明の名称】 シリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法、およびシリコン単結晶ウエーハ製造工程の決定方法、並びにシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すためのプログラムを記録した記録媒

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 初期酸素濃度や熱処理条件等のファクタが分かれば、プログラムされたコンピュータにて数値計算することにより、きわめて短時間で、簡単かつ正確に熱処理中あるいは熱処理後のシリコン中の酸素析出量、内部欠陥密度を割り出すことが出来る方法を提供する。

【解決手段】 プログラムされたコンピュータによってシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法において、シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、単結晶中の不純物濃度または抵抗率と、シリコン単結晶に加えられる熱処理条件を入力し、該熱処理後のシリコン単結晶中の酸素析出量、内部欠陥密度を算出する方法。および、この方法によって、各ファクタ依存性を求めておき、これを用いて特定ウエーハ工程中あるいは工程後において所望酸素析出量、内部欠陥密度となるように、用いるシリコン単結晶ウエーハの初期酸素濃度、不純物濃度、抵抗率、結晶熱履歴を決定する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プログラムされたコンピュータによってシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法において、シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、単結晶中の不純物濃度または抵抗率と、シリコン単結晶に加えられる熱処理条件を入力し、該熱処理後のシリコン単結晶中の酸素析出量、内部欠陥密度を算出することを特徴とする、シリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法。

【請求項2】 前記プログラムは、酸素析出は、酸素濃度と熱処理の温度、時間の関数となるとともに、酸素析出物の形成にともなう自由エネルギーが、シリコン単結晶中の不純物濃度に依存するというモデルに基づくものであることを特徴とする、請求項1記載のシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法。

【請求項3】 前記不純物濃度に依存する自由エネルギーは、歪みエネルギーであるとする特徴とする請求項2記載のシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法。

【請求項4】 前記請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の方法によって、酸素析出量、内部欠陥密度の初期酸素濃度依存性、不純物濃度または抵抗率依存性、結晶熱履歴依存性を求めておき、これを用いて特定ウエーハ工程中あるいは工程後において所望酸素析出量、内部欠陥密度となるように、用いるシリコン単結晶ウエーハの初期酸素濃度、不純物濃度、抵抗率、結晶熱履歴を決定することを特徴とする、シリコン単結晶ウエーハ製造工程の決定方法。

【請求項5】 コンピュータによってシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すためのプログラムを記録した記録媒体であって、該プログラムはコンピュータに、シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、単結晶中の不純物濃度または抵抗率と、シリコン単結晶に加えられる熱処理条件を入力することによって、該熱処理後のシリコン単結晶中の酸素析出量、内部欠陥密度を算出させるものであることを特徴とする、シリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すためのプログラムを記録した記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法、およびシリコン単結晶ウエーハ製造工程の決定方法、並びにシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すためのプログラムを記録した記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、一般にICやLSI等の半導体装置を作製する半導体ウエーハとしては、チョクラスキー法(CZ法)によって成長させたシリコン単結晶を用いるが、この単結晶中には、過飽和の格子間酸素が含まれている。この格子間酸素を含んだシリコンウエーハに、上記IC等の製造工程において熱処理が施される

と、格子間酸素はシリコン酸化物として析出され、ウエーハ内部に微小欠陥が多数発生する。

【0003】このような酸素析出物による微小欠陥は、ウエーハの内部領域(バルク領域)に存在する場合には、いわゆるイントリンシックゲッターリング(Intrinsic Getterring: IG)により重金属不純物等を捕獲するゲッターサイトとして働き好適であるが、ウエーハの表面近傍の半導体デバイスの作製領域に存在すると、半導体装置の動作を阻害して、デバイス特性の劣化が生じ、歩留りに直接悪影響を及ぼすことが知られている。そして、このような事情は、半導体デバイスをシリコン鏡面ウエーハに作製する場合であっても、シリコン鏡面ウエーハ上に単結晶シリコンを堆積させた、エピタキシャルウエーハであっても同様である。

【0004】したがって、チョクラスキー法によって作製された、シリコンウエーハ上に半導体デバイスを作製する場合にあっては、シリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出し、これに従ってシリコン単結晶ウエーハの製造工程を決定する等の制御をすることは、所望特性の半導体デバイスを所望歩留りで得るために極めて重要である。

【0005】そこで、上記シリコンウエーハのイントリンシックゲッターリング能力を知る必要があるが、このIG能力を表す指標としては、熱処理工程における析出により減少した格子間酸素濃度である酸素析出量や、熱処理工程で形成された内部欠陥密度が用いられる。この酸素析出量や内部欠陥密度は、熱処理が加えられるシリコンウエーハ中の格子間酸素濃度(CZ法で製造されたシリコン単結晶中の初期酸素濃度)、シリコンウエーハに加わった熱処理条件(CZ法で単結晶育成中の熱履歴、及びデバイス工程におけるシリコンウエーハに加わった熱処理等、シリコンに加わった全ての熱履歴を含む)に強く依存することが知られている。

【0006】したがって従来は、特定のデバイス工程中あるいはデバイス工程後に所望のゲッターリング能力を具備し、デバイス歩留りを向上させるシリコンウエーハ中の適正な酸素析出量、内部欠陥密度となるように、用いるシリコンウエーハ中の適正初期酸素濃度あるいは加わる熱処理条件を実際に調べる必要があった。初期酸素濃度や加える熱処理条件を変更した多量のウエーハに、対象となるデバイス工程の熱処理あるいはこれを模擬した熱処理を実際に施し、酸素析出量や内部欠陥密度を測定して、適正なシリコン中の初期酸素濃度や熱処理条件を決定していた。そして、この決定された初期酸素濃度や熱処理条件に合致するように、CZ法によりシリコン単結晶を製造したり、加わる熱処理条件を決定していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような従来の方法であると、初期酸素濃度や熱履歴の異なる多量のウエーハが必要であるし、長時間の熱処理も必要とな

る。さらに、熱処理条件は、作製される半導体デバイスの種類や製造メーカーによっても異なるため、その都度実際に熱処理をして、酸素析出量や内部欠陥密度を調べる必要があり、適正な酸素析出量、内部欠陥密度を得るための初期酸素濃度、熱処理条件等を決定するまでに、大変な時間とコストがかかってしまう。

【0008】その上、場当たり的で、経験的に決定されているために、精度が悪く、実際の製造工程にウエーハを流してみると、種々のファクタの影響（例えば、結晶製造装置、熱処理装置等の相違）を受けて、所望特性が得られないことも多く、真に所望の初期酸素濃度、熱処理条件を求めるのが困難になることもあった。

【0009】本発明はこのような問題点に鑑みなされたもので、初期酸素濃度や熱処理条件等のファクタが分かれば、プログラムされたコンピュータにて数値計算することにより、きわめて短時間で、簡単かつ正確に熱処理中あるいは熱処理後のシリコン中の酸素析出量、内部欠陥密度を割り出すことが出来る方法を提供することを目的とする。また、上記方法によって、酸素析出量、内部欠陥密度等の各ファクタ依存性を求め、特定工程中あるいは工程後に所望酸素析出量、内部欠陥密度となるように、シリコン単結晶中の初期酸素濃度、熱処理条件等のファクタを決定することが出来るシリコン単結晶ウエーハ製造工程の決定方法を提供することをも目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸素析出挙動、すなわち酸素析出量、内部欠陥密度が、シリコン単結晶中の初期酸素濃度、加わった熱処理条件、および単結晶中の不純物濃度または抵抗率によって強く依存することを見出し、この関係をコンピュータにプログラムし、数値計算することによって、簡単かつ正確に酸素析出挙動を割り出すことが出来るようにしたものである。

【0011】すなわち、上記課題を解決するため、本発明の請求項1に記載した発明は、プログラムされたコンピュータによってシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法において、シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、単結晶中の不純物濃度または抵抗率と、シリコン単結晶に加えられる熱処理条件を入力し、該熱処理後のシリコン単結晶中の酸素析出量、内部欠陥密度を算出することを特徴とする、シリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法である。

【0012】このように、コンピュータを用いて数値計算をすることによって、実際にシリコンウエーハに熱処理等を施す実験をしなくとも、迅速かつ正確に酸素析出挙動を割り出すことが出来る。特に、本発明では、初期酸素濃度、熱処理条件の他、シリコン単結晶中の不純物濃度あるいは抵抗率を加味することによって、数値計算の精度を格段に向上している。

【0013】また、本発明の請求項2に記載した発明は、前記プログラムは、酸素析出は、酸素濃度と熱処理

の温度、時間の関数となるとともに、酸素析出物の形成にともなう自由エネルギーが、シリコン単結晶中の不純物濃度に依存するというモデルに基づくものであることを特徴とする、請求項1記載のシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法である。

【0014】このように、用いるプログラムを、酸素析出は、酸素濃度と熱処理の温度、時間の関数となるとともに、酸素析出物の形成にともなう自由エネルギーが、シリコン単結晶中の不純物濃度に依存するというモデルに基づくものとすれば、実際に熱処理をした場合との誤差が少なく、きわめて精度良くシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すことができる。

【0015】特に、本発明の最良形態では、請求項3に記載したように、前記不純物濃度に依存する自由エネルギーは、歪みエネルギーであるとしてシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すようにした。

【0016】次に、本発明の請求項4に記載した発明は、前記請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の方法によって、酸素析出量、内部欠陥密度の初期酸素濃度依存性、不純物濃度または抵抗率依存性、結晶熱履歴依存性を求めておき、これを用いて特定ウエーハ工程中あるいは工程後において所望酸素析出量、内部欠陥密度となるように、用いるシリコン単結晶ウエーハの初期酸素濃度、不純物濃度、抵抗率、結晶熱履歴を決定することを特徴とする、シリコン単結晶ウエーハ製造工程の決定方法である。

【0017】このように、上記本発明の請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の方法によって、種々の酸素濃度、不純物濃度または抵抗率、熱処理条件等を入力して、酸素析出量、内部欠陥密度の初期酸素濃度依存性、不純物濃度または抵抗率依存性、結晶熱履歴依存性を求めておけば、特定ウエーハ工程中あるいは工程後において所望酸素析出量、内部欠陥密度となるシリコン単結晶ウエーハ中の初期酸素濃度、不純物濃度、抵抗率、結晶熱履歴等を簡単に決定することができる。したがって、こうして求めた初期酸素濃度のシリコン単結晶をCZ法によって製造すれば良いし、単結晶育成工程あるいはその後に加わる熱処理条件を、上記計算結果に合致するようにシリコン単結晶ウエーハ製造工程を決めれば良い。

【0018】そして、本発明の請求項5に記載した発明は、コンピュータによってシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すためのプログラムを記録した記録媒体であって、該プログラムはコンピュータに、シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、単結晶中の不純物濃度または抵抗率と、シリコン単結晶に加えられる熱処理条件を入力することによって、該熱処理後のシリコン単結晶中の酸素析出量、内部欠陥密度を算出させるものであることを特徴とする、シリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すためのプログラムを記録した記録媒体である。

【0019】このように、本発明を実行するためのモデ

ルに基づくプログラムは、迅速且つ正確に酸素析出挙動を割り出すことが出来るものであるから、これを記録媒体に記録しておけば、必要時に必要な場所において、各コンピュータに入力して使用することが出来るので、極めて便利である。

【0020】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明者等は、従来は、低酸素濃度から高酸素濃度までの種々の初期酸素濃度をもったウェーハを、種々の熱処理条件で、実際に多量のウェーハに長時間の熱処理を施すことによって、適正初期酸素濃度や熱処理条件を経験的に模索していたのを、もっと簡単に数値計算により割り出すことが出来ないか、種々検討した結果本発明を開発したものである。

【0021】すなわち、本発明は、初期酸素濃度、不純物濃度あるいは抵抗率、熱処理条件を入力するだけで数値計算により短時間に、低コストで、かつ高精度で、酸素析出量や内部欠陥密度を知ることが可能とした。特に、本発明では、従来のシリコン単結晶中の酸素析出のモデルに対し、シリコン酸化物が形成される際の自由エネルギー、より具体的には歪みエネルギーが不純物濃度あるいは抵抗率に依存するというモデルを付加したモデルを用いた数値計算プログラムを有し、これによって精度を格段に向上させている点に特徴を有する。

【0022】そして、上記のような方法によって、種々の数値を代入すれば、予め酸素析出量、内部欠陥密度の初期酸素濃度依存性、不純物濃度または抵抗率依存性、結晶熱履歴依存性を求めることができる。したがって、これを用いれば特定ウェーハ工程中あるいは工程後にお

*いて所望酸素析出量、内部欠陥密度となるように、用いるシリコン単結晶ウェーハの初期酸素濃度、不純物濃度、抵抗率、結晶熱履歴を決定することができるので、決定した初期酸素濃度、不純物濃度あるいは抵抗率、熱処理条件となるように、チョクラスキー法による単結晶製造工程あるいはその後のウェーハ加工工程、デバイス工程の条件を決定すれば、簡単かつ確実に所望ゲッタリング能力を有するシリコンウェーハを得ることが出来る。

【0023】なお、ここで、不純物濃度あるいは抵抗率としているのは、通常 IC 等の製造に用いられる高純度シリコンウェーハ中で問題となるような不純物は、ドーパントであり、抵抗率に直結するためこのような表現としている。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的なプログラムするモデルの内容を例示して説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。従来、酸素析出挙動の公式化には、Schrems が報告した Fokker-Planck の式がある。そこで、ここではこの式に基づいたモデルを用いた例を説明する。

【0025】このモデルでは、酸素析出挙動は、析出物のサイズ分布関数 $f(r, t)$ で統計的に記述される。ここで、 r は酸素析出物の形状を球状と仮定した場合の半径、 t は熱処理時間である。 $f(r, t)$ の時間に対する偏微分は、次の (1)、(2) 式の Fokker-Planck の式で記述される。

【数 1】

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r, t) = - \frac{\partial}{\partial r} J(r, t) \quad \dots \dots (1)$$

【数 2】

$$J = -B(r, t) \frac{\partial f}{\partial r} + A(r, t) f \quad \dots \dots (2)$$

【0026】ここで、 $A(r, t)$ と $B(r, t)$ は、下記の (3) 式の関係を満たす。

※【数 3】

$$B(r, t) = - \frac{k T}{\partial \Delta G} A(r, t) \quad \dots \dots (3)$$

(k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。)

★積エネルギーと界面エネルギーの和で与えられる。

【0027】半径 r の析出物に対する Gibbs の自由エネルギー $\Delta G(r, t)$ は、下記 (4) 式のように体★

【数 4】

$$\Delta G(r, t) = - \frac{4 \pi r^3}{3 v_o} k T \ln \frac{C_o(t)}{C_o^{\infty}} + 4 \pi r^2 \sigma \quad \dots \dots (4)$$

ここで、 C_o^{∞} はシリコン中での酸素の熱平衡濃度、 σ はマトリックスと酸素析出物の界面における界面エネルギー

ギー、 V_0 は SiO_2 1 分子の半分の体積である。 ΔG の標記において、(4) 式では真性点欠陥や析出物のストレスの影響は、簡略化のために考慮していない。

* 総濃度 C_T の維持によって、下記 (5) 式で計算される。

【数5】

【0028】残存格子間酸素濃度 $C_0(t)$ は、酸素原子の*

$$C_0(t) = C_T - \int_{r_{\min}}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{3V_0} r^3 \right) f(r,t) dr \quad \dots (5)$$

ここで、 r_{\min} は、 SiO_2 1 分子の半径である。

* r/dt であり、下記 (6) 式で表される。

【0029】 $A(r, t)$ は、およそ析出物成長速度 d ※10

【数6】

$$A(r,t) = \frac{dr}{dt} = \frac{D_0 v_0}{r} [C_0(t) - C_0^{\text{if}}(r)] \quad \dots (6)$$

ここで、 D_0 はシリコン中の酸素の拡散係数である。

★ $\partial r = 0$ を仮定することにより得られ、下記 (7) 式で表される。

【0030】マトリックスと析出物の界面における酸素濃度 $C_0^{\text{if}}(r)$ は、界面における熱力学的平衡条件 $\partial \Delta G$ ★

【数7】

$$C_0^{\text{if}}(r) = C_0^{\text{eq}} \exp \left(\frac{2\sigma v_0}{k T r} \right) \quad \dots (7)$$

【0031】Fokker-Planck の式の初期条件と境界条件を記述するために、擬平衡分布関数 $f_0(r, t)$ を導入する。この関数を用いて、初期条件は $f(r, 0) = f_0(r, 0) \delta r r_{\min}$ と記述できる。ここで、 δ はデルタ関数である。境界条件は、 $f(r_{\min}, t) = f_{\star}$

20 ☆。 (r_{\min}, t) および $f(\infty, t) = 0$ となる。

【0032】ここで、 $f_0(r, t)$ は、下記 (8) 式で与えられる。

【数8】

$$f_0(r,t) = \frac{4\pi r^2}{V_0} C_0(t) P \exp \left(-\frac{\Delta G(r,t)}{k T} \right) \quad \dots (8)$$

【0033】ここまでの Schrems の報告した Fokker-Planck の式に基づいたモデルである。(M.Schrems, in Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals, Chap.10, Vol.42, R.K.Willardson, A.C.Beer, and E.R.Weber, Series Editors, F.Shimura, Volume Editor, p.391, Academic Press, New York(1994)参照)。

◆ 致しないものであるため、条件を変更する場合には、その都度 P を求める必要があり、大変な手間がかかることに変わりがなく、得られる結果も誤差が大きくて、不正確になりがちである。

【0035】そこで、本発明者らは種々検討した結果、下記 (9)、(10) 式のように、上記 P を熱処理温度 T と格子間酸素濃度 $C_0(t)$ の関数にすることによって、フィッティングパラメーターによる調整なしに、種々の実験結果を表現できることを見出した。

【0036】

【数9】

$$P = P_0 \exp \left(\frac{a}{k T} \right) \quad \dots (9)$$

【数10】

$$P_0 = b \left(\frac{C_0(t)}{c} - 1 \right)^2 \quad \dots (10)$$

ここで、 $a = 1.92 \text{ eV}$ 、 $C_0(t) > 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の場合は、 $b = 2.97 \times 10^{-18}$ 、 $c = 5.45 \times 1$

0^{17} cm^{-3} とし、 $C_0(t) \leq 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の場合は、

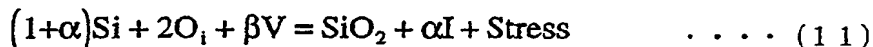
50 $P_0 = 1.46 \times 10^{-18}$ とする。(H.Takeno, T.Otoga

wa and Y.Kitagawara, J. Electrochem. Soc. 144, 4340 (1997) (参照)。

【0037】このように、酸素析出を酸素濃度と熱処理温度、熱処理時間の関数とすることによって、上記フィッティングパラメーターのような実験で求める必要のあるパラメーターを用いることなく、酸素析出挙動を割り出すことが可能となった。

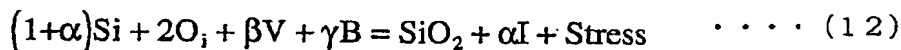
【0038】しかし、上記方法では、実際に熱処理を行った場合と良く一致することもあるが、かなりの誤差を伴うこともあり、実際と正確に一致する酸素析出挙動を割り出すには不十分であることが分かった。

【0039】そこで、本発明者らは、この誤差が生じる原因を調査した所、シリコン単結晶中の不純物濃度（ド*



ここで、Siはシリコン原子、O_iは格子間酸素原子、Vは空孔、SiO₂は酸化シリコン1分子、Iは格子間シリコン原子である。αはSiO₂1分子当たり放出される格子間Si原子の割合、βはSiO₂1分子当たり吸収される空孔の割合である。

【0041】SiO₂1分子の体積は、Si1原子の体積のおよそ2.2倍大きいために、SiO₂の形成に伴うストレスは、空孔の吸収や格子間Si原子の放出によ*



ここで、Bはボロン原子、γはSiO₂1分子当たり吸収されるボロン原子の割合である。

【0042】そして、(12)式の反応に対して、Si★

$$\theta = \left\{ \frac{\Omega_{SiO_2}}{[1 + (\alpha + \beta)] \Omega_{Si} + \gamma \Omega_B} \right\}^{\frac{1}{3}} - 1 \quad \dots (13)$$

ここで、Ω_{SiO₂}、Ω_{Si}とΩ_BはそれぞれSiO₂分子体積、Si原子体積とボロン原子体積である。

【0043】Ω_{SiO₂}は、Ω_Bのおよそ2.4倍大きいから、リニアミスフィットθは、空孔の吸収や格子間Si原子の放出と同様に、ボロン原子の吸収によって減少す☆

$$\Delta G_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{18 \mu K}{3K + 4\mu} \theta^2 \quad \dots (14)$$

ここで、μはシリコンの剪断係数、KはSiO₂の圧縮率である。この(13)と(14)式に従って、酸素析出物中へのボロン原子の吸収は、析出物のストレスエネルギーの減少をもたらす。◆

$$\gamma = d [B]$$

ここで、dは定数である。

【0045】そして、ボロンドープ結晶中の酸素析出挙動を計算するには、上述のモデルを前記Fokker-Planck

＊バント濃度）が大きく影響していることが分かった。すなわち、上記方法で誤差が生じるのは、特にエビタキシャル用のウェーハのような高濃度に不純物をドーブした場合に著しい。そこで、上記モデルに不純物濃度依存性を加味したモデル（自由エネルギーの不純物濃度依存性を考慮したモデル）に修正することによって、実際の熱処理をした場合に良く一致するプログラムを組むことに成功した。以下、これについて説明する。

【0040】シリコン結晶中での酸素析出反応に対して、一般的に下記(11)式が広く受け入れられている。

【数11】

※って緩和される。ボロンドープ結晶においては、ボロン原子体積がSi原子体積よりも小さいので、ストレスを緩和するためにボロン原子がSiO₂中に吸収されると考えられる。この考えから、本発明者らはボロンドープ結晶に対して(11)式の代わりに下記(12)式を用いることに想到した。

【数12】

★O₂のリニアミスフィットθは、下記(13)式のように表わされる。

【数13】

☆る。ここで、半径rの酸素析出物のストレスエネルギーΔG_s（歪みエネルギー）は、下記(14)式のように表される。

【数14】

◆【0044】また、下記(15)式のように、吸収されるボロン原子の割合γがシリコン結晶中にドーブされたボロン濃度[B]に比例すると仮定する。

【数15】

$$\dots (15)$$

の式に基づいたモデルと組み合わせれば良い。すなわち、(14)式の歪みエネルギーを、前記(4)式の自由エネルギーに加えれば、不純物濃度に基づく歪みエネ

ルギーの修正がされ、例えば高濃度にドーブされたウエーハにおいても、計算値がよく実験値と一致するようになる。実際のプログラムでは、(14)式を右辺に加えた(4)式および(3)式に基づいて、(1)、(2)式を差分法を用いて数値計算を行ない、サイズ分布関数 $f(r, t)$ を得る。さらに $f(r, t)$ から、酸素析出量、内部欠陥密度を算出する。

【0046】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例)抵抗率が、10、0.02、0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ となるCZ法によるボロンドープシリコンウエーハに対して、エピタキシャル成長を行なった後に、図1に示したようなデバイス製造工程を模擬した熱処理を施す場合の、初期酸素濃度と酸素析出量および内部欠陥密度との関係を本発明にかかるプログラムされたコンピュータによって計算して割り出した。図2、図3にその結果を示した。図2は、初期酸素濃度と酸素析出量との関係を、図3は、初期酸素濃度と内部欠陥密度との関係を示している。

【0047】次に、上記図2、図3の計算により求めた結果を検証するために、実際にシリコンウエーハに熱処理等を施し、酸素析出量、内部欠陥密度を測定してみることとした。まず、抵抗率が、10、0.02、0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ であるボロンドープシリコンウエーハを、CZ法により育成した結晶棒から切り出して作製した。得られたシリコンウエーハの初期酸素濃度を、抵抗率が10 $\Omega \cdot \text{cm}$ のウエーハは赤外吸収法(FT-IR)により、抵抗率が0.02、0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ のウエーハはガスフュージョン法により測定した。これらの初期酸素濃度を測定したウエーハに対して、シリコン単結晶膜を、1130 $^{\circ}\text{C}$ で、約5 μm 厚ほどエピタキシャル成長させた後に、図1に示したようなデバイス製造工程を模擬した熱処理を実際に施した。

【0048】熱処理後、再び抵抗率が10 $\Omega \cdot \text{cm}$ のウエーハの酸素濃度(残存格子間酸素濃度)を、赤外吸収法(FT-IR)により測定し、初期酸素濃度との差を求めることによって、酸素析出量を求めた。また、抵抗率が0.02、0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ のウエーハの酸素析出量は、X線回折を用いた方法(特開平8-75680号公報参照)により測定した。さらに、各ウエーハの内部欠陥密度を赤外散乱トモグラフィ法により測定した。

【0049】ここで、ガスフュージョン法とは、バルク状のシリコンをカーボン製ルツボ中に入れ、不活性ガス雰囲気中でシリコンの融点以上に加熱し、シリコン中の酸素とルツボのカーボンとの反応によって生成される一酸化炭素または二酸化炭素の濃度を赤外線検出器で検出することによって酸素濃度を測定する方法である。赤外散乱トモグラフィ法は、赤外線レーザー光を結晶中に入射させ、結晶中の欠陥による散乱光を検出することにより欠

陥を検出する方法である。そして格子間酸素濃度は、日本電子工業振興協会(JEIDA)の規格によった。

【0050】図4、図5にその結果を示した。図4は、上記実際に熱処理を施して測定した酸素析出量と図2に示した計算結果とをプロットしたものである。図5は、上記実際に熱処理を施して測定した内部欠陥密度と図3に示した計算結果とをプロットしたものである。

【0051】図4、図5から明らかであるように、本発明により計算して割り出した酸素析出量、内部欠陥密度と実際に熱処理等を行なって測定した結果とは、各抵抗率レベルにおいて良く一致していることが分かる。

【0052】このように、上記のように本発明によって初期酸素濃度、熱処理条件、不純物濃度あるいは抵抗率が分かれば、酸素析出挙動を割り出すことが出来るので、予め種々の酸素濃度、不純物濃度または抵抗率、熱処理条件等を入力して、酸素析出量、内部欠陥密度の初期酸素濃度依存性、不純物濃度または抵抗率依存性、結晶熱履歴依存性を求めておけば、特定ウエーハ工程中あるいは工程後において所望酸素析出量、内部欠陥密度となるシリコン単結晶ウエーハ中の初期酸素濃度、不純物濃度、抵抗率、結晶熱履歴等を簡単に決定することが出来る。したがって、こうして求めた初期酸素濃度、不純物濃度あるいは抵抗率のシリコン単結晶をCZ法によって製造すれば良いし、単結晶育成工程あるいはその後に加わる熱処理条件を、上記計算結果に合致するようにシリコン単結晶ウエーハ製造工程を決めれば、所望ゲッタリング能力を有し、デバイス製造歩留りの良いシリコンウエーハを作製することが出来る。

【0053】そして、このようなコンピュータによってシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すためのプログラムを記録媒体に記録しておけば、必要時に必要な場所において、各コンピュータに入力して使用することが出来るので、極めて便利である。例えば、チョクラルスキー法による結晶製造装置を制御するコンピュータあるいは各種熱処理炉を制御するコンピュータに入力すれば、本発明は極めて有用である。

【0054】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0055】例えば、上記実施形態では、酸素析出挙動のモデルにつき、Fokker-Planckの式に基づいた例を示したが、本発明はこれには限定されず、シリコンウエーハ中の初期酸素濃度、不純物濃度あるいは抵抗率、熱処理条件により酸素析出挙動を割り出すものであればプログラムされる基本モデルは特に限定されるものではない。

【0056】また、上記実施形態においては、不純物濃度に依存する自由エネルギーは、歪みエネルギーである

としたが、本発明はこれには限定されず、化学ポテンシャル、界面エネルギーを加味した構成としても良い。

【0057】また、本発明で言う熱処理条件とは、チョクラスキー法によりシリコン単結晶を製造する工程、その後ウエーハ形状に加工する工程、デバイス作製工程等で加わる全ての熱処理のことを示しており、したがって、割り出されるシリコンウエーハ、シリコン単結晶中の酸素析出挙動とは、単に特定デバイス工程後の場合に限られるものではなく、チョクラスキー法により単結晶棒成長後、ウエーハ加工後、デバイス工程中、デバイス工程後等いずれの場合であっても、酸素析出挙動を割り出すことができる。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、初期酸素濃度、不純物濃度あるいは抵抗率、熱処理条件のファクタが分かれば、プログラムされたコンピュータにて数値計算することにより、きわめて短時間で、簡単かつ正確に熱処理中あるいは熱処理後のシリコン中の酸素析出量、内部欠陥密度を割り出すことができる。また、予め酸素析出量、内部欠陥密度の各ファクタ依存性を求め、特定工程中あるいは工程後に所望酸素析出量、内部欠陥密度となるように、シリコン単結晶中の初期酸素濃度、不純物濃度あるいは抵抗率、熱処理条件のファクタを決定することが*

*出来る。

【0059】したがって、初期酸素濃度や熱履歴の異なる多量のウエーハを用いて実際に長時間の熱処理をする必要がなくなり、きわめて迅速かつ低コストで適正な酸素析出量、内部欠陥密度を得るための初期酸素濃度、不純物濃度あるいは抵抗率、熱処理条件を決定することができる。そして、従来のように場当たりの、経験的に決定されたものではなく、精度が良いので、実際に製造工程にウエーハを流してみた場合に、デバイス歩留りの向上を確実に図ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いたデバイス製造工程を模擬した熱処理例である。

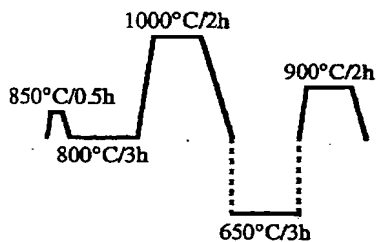
【図2】実施例の結果図である（初期酸素濃度と酸素析出量との関係）。

【図3】実施例の結果図である（初期酸素濃度と内部欠陥密度との関係）。

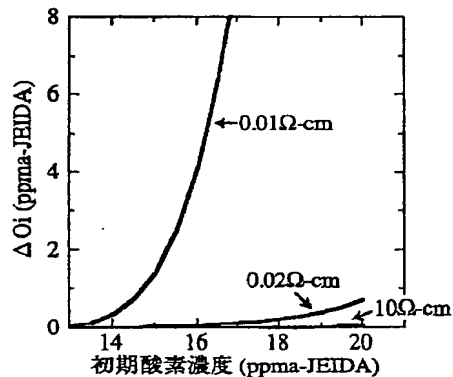
【図4】実施例と実際に熱処理して測定した例との比較図で、実際に熱処理を施して測定した酸素析出量と図2に示した計算結果とをプロットしたものである。

【図5】実施例と実際に熱処理して測定した例との比較図で、実際に熱処理を施して測定した内部欠陥密度と図3に示した計算結果とをプロットしたものである。

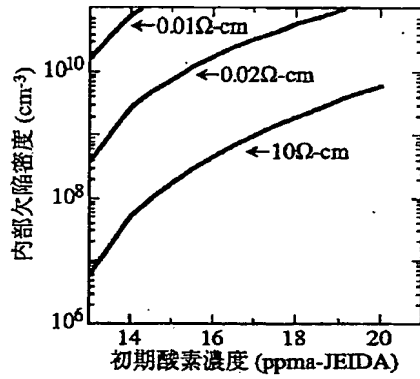
【図1】



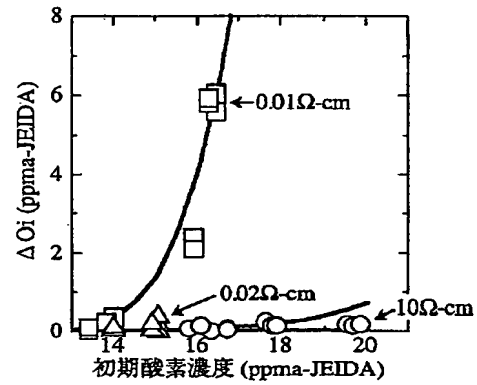
【図2】



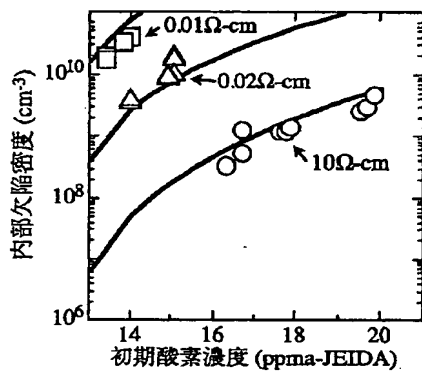
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (54)【発明の名称】 シリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出す方法、およびシリコン単結晶ウエーハ製造工程の決定方法、並びにシリコン単結晶中の酸素析出挙動を割り出すためのプログラムを記録した記録媒体

3. D. R. Wolters and A. T. A. Zegers-van Duijnhoven, *ibid.*, 130, 241 (1992).
4. A. M. Goodman, *J. Appl. Phys.*, 32, 2550 (1961).
5. H. C. Gatos and J. Lagowski, *J. Vac. Sci. Technol.*, 10, 130 (1973).
6. R. S. Nakhamanson, *Solid-State Electron.*, 18, 617 (1975).
7. E. Kamieniecki, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 811 (1982).
8. C. Munakata, S. Nishimatsu, N. Honma, and K. Yagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, 1451 (1984).
9. C. Munakata and S. Nishimatsu, *ibid.*, 25, 307 (1986).
10. C. Munakata, *ibid.*, 27, 759 (1988).
11. J. Lagowski, P. Edelman, M. Dexter, and W. Henley, *Semicond. Sci. Technol.*, 7, A185 (1992).
12. L. Jastrzebski, W. Henley, and C. J. Nuese, *Solid State Technol.*, 7, A185 (1992).
13. J. Lagowski, A. M. Konikiewicz, L. Jastrzebski, and P. Edelman, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 2902 (1993).
14. E. Kamieniecki, Abstract 408, p. 694, The Electrochemical Society Meeting Abstracts, Vol. 88-2, Hollywood, FL (1989).
15. C. Munakata and H. Shimizu, *Semicond. Sci. Technol.*, 5, 891 (1990).
16. H. Shimizu and C. Munakata, *ibid.*, 6, 756 (1991).
17. H. Shimizu and C. Munakata, *J. Appl. Phys.*, 73, 8336 (1993).
18. H. Shimizu and C. Munakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 729 (1992).
19. J. Kato and Y. Maruo, *This Journal*, 139, 1756 (1992).
20. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, p. 92, Wiley, New York (1966).
21. G. Eisenman, *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, R. N. Reilly, Editor, p. 339, John Wiley & Sons, New York (1965).
22. H. Shimizu, N. Honma, C. Munakata, and H. Shimizu, *The 12nd Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics*, Vol. 2, p. 707 (1991).
23. H. Shimizu, K. Kinameri, N. Honma, and C. Munakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, 228 (1987).
24. M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, *J. Appl. Phys.*, 68, 1272 (1990).
25. R. Takizawa, T. Nakanishi, and A. Ohnawa, *ibid.*, 62, 4933 (1987).
26. H. Shimizu, S. Ishiwari, and C. Munakata, *Mater. Trans. JIM*, 38, 319 (1997).
27. G. Stinger, M. Grundner, and M. Grasserbauer, *Surf. Inter. Anal.*, 11, 407 (1988).
28. F. J. Grunthaner and J. Maserjian, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-24, 2108 (1977).
29. G. Gould and E. A. Irene, *This Journal*, 134, 1031 (1987).
30. J. M. deLarios, D. B. Kao, C. R. Helms, and B. E. Deal, *Appl. Phys. Lett.*, 54, 715 (1989).
31. B. E. Deal, *This Journal*, 126, 876 (1978).
32. S. A. Schafer and S. A. Lyon, *Appl. Phys. Lett.*, 47, 154 (1985).
33. H. Shimizu, H. Uchida, and S. Ishiwari, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 5690 (1994).
34. N. P. Bansal and R. H. Doremus, *Handbook of Glass Properties*, p. 28, Academic Press, New York (1986).
35. J. Ruzillo, P. Roman, J. Staffa, I. Kashitouch, and E. Kamieniecki, *Process, Equipment, and Materials Control in Integrated Circuit Manufacturing II, Proc. of SPIE*, Vol. 2870, p. 162, The International Society for Optical Engineering, Austin, TX (1996).
36. C. Munakata, *Oyo Buturi*, 53, 176 (1984).
37. K. Kinameri, C. Munakata, and K. Moyama, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 21, 91 (1988).
38. H. Shimizu, C. Munakata, N. Honma, S. Aoki, and Y. Kowaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 1817 (1992).
39. W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA Rev.*, 31, 167 (1970).
40. H. Shimizu and C. Munakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 2466 (1991).
41. H. Shimizu and C. Munakata, *Semicond. Sci. Technol.*, 5, 542 (1990).
42. H. Shimizu and C. Munakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 3335 (1994).
43. H. Shimizu and C. Munakata, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 276 (1993).
44. H. Shimizu and S. Ishiwari, *Mater. Trans. JIM*, 36, 1271 (1995).

記事 0048
連載

Practical Computer Simulation Technique to Predict Oxygen Precipitation Behavior in Czochralski Silicon Wafers for Various Thermal Processes

Hiroshi Takeno, Takao Ologawa, and Yutaka Kitagawara*

S&H Isobe Research and Development Center, Shin-Etsu Handotai Company, Limited,
2-13-1 Isobe, Annaka, Gunma 379-01, Japan

ABSTRACT

A practical computer simulation technique has been developed to predict oxygen precipitation behavior in Czochralski silicon wafers during various thermal processes. In this simulation, an empirical factor is introduced in the initial and boundary conditions of the Fokker-Planck equation of the oxygen precipitation in order to make up an incomplete assumption of a homogeneous nucleation process proposed by Schrems *et al.*¹ The empirical factor is constructed as a function of heat-treatment temperature and interstitial oxygen concentration so as to describe characteristic phenomena of the precipitation nucleation processes in the 450 to 800°C range. Furthermore, an experimentally measured thermal history during a crystal growth process, which strongly influence the oxygen precipitation behavior in the subsequent thermal process, has been taken into consideration. The calculated results agree fairly well with the experimental results for a variety of thermal processes. This semi-empirical simulation technique thus provides an advantageous tool for industrial optimization of the oxygen precipitation characteristics.

Introduction

Czochralski silicon (CZ-Si) wafers contain supersaturated oxygen atoms which can precipitate as silicon oxides during a thermal process in a large-scale integrated (LSI) device fabrication. The oxide precipitates can act as gettering sites which remove undesirable heavy-metal impu-

rities from the device-active near-surface region.^{2,3} Higher oxide precipitate density indicates higher gettering efficiency. On the other hand, mechanical strength of a silicon wafer decreases when precipitated oxygen content becomes too high.⁴ Thus, an understanding of the oxygen precipitation characteristics and an appropriate design of the oxygen precipitation during a device thermal process is important to optimize the process.

* Electrochemical Society Active Member.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.